

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

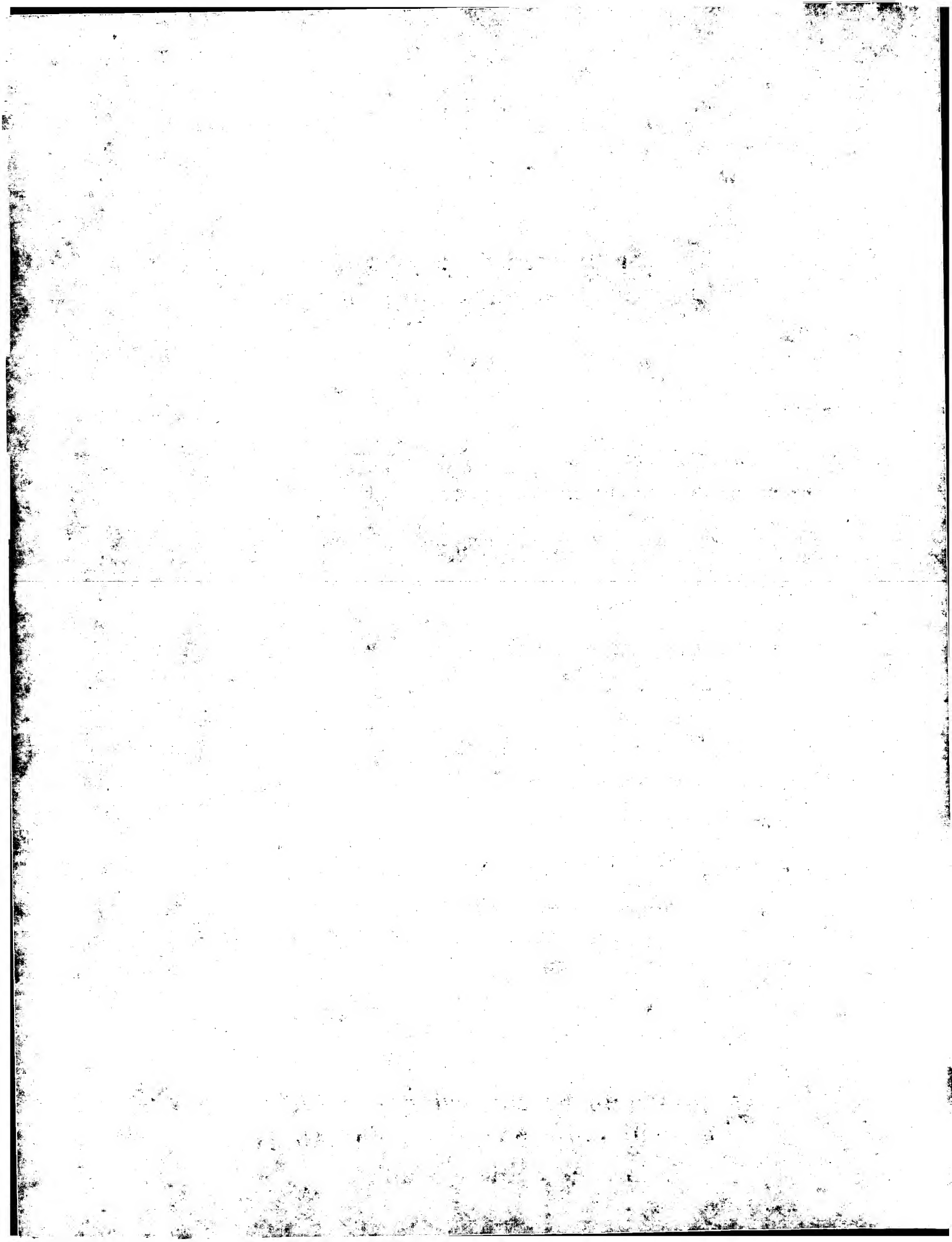
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11354104
PUBLICATION DATE : 24-12-99

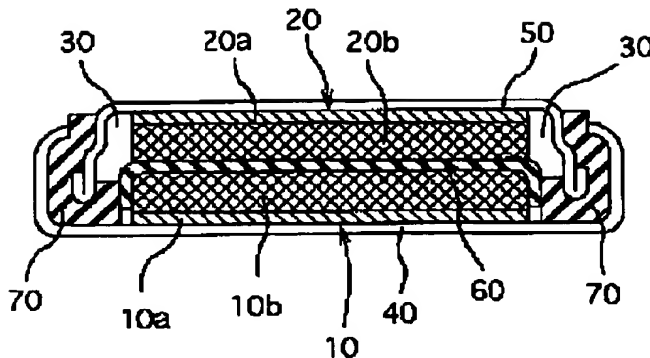
APPLICATION DATE : 18-03-99
APPLICATION NUMBER : 11074117

APPLICANT : DENSO CORP;

INVENTOR : KAMI KENICHIRO;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 4/62
H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY AND
MANUFACTURE FOR ELECTRODE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery that has smaller retention capacity, higher charge-discharge efficiency and a more excellent charge-discharge cycle characteristic than those of a conventional nonaqueous electrolyte secondary battery.

SOLUTION: In this nonaqueous electrolyte battery composed of a positive electrode 10 to release and occlude lithium ions, a negative electrode 20 to occlude and release the lithium ions released from the positive electrode 10, and a nonaqueous electrolyte 30 that is intervened between the positive electrode 10 and the negative electrode 20 and moves the lithium ions, a feature of this nonaqueous electrolyte battery is that at least one of the positive electrode 10 and the negative electrode 20 is treated with at least one of a silane compound having an alkoxy group and a fluorine surface active agent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

1
J. G. 1
C. H.
1
1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354104

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/02
4/04
4/62
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/02 B
4/04 Z
4/62 Z
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-74117
(22) 出願日 平成11年(1999) 3 月18日
(31) 優先権主張番号 特願平10-97346
(32) 優先日 平10(1998) 4 月 9 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(72) 発明者 伊藤 みほ
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 宇佐美 恭平
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(72) 発明者 新開 竜一郎
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

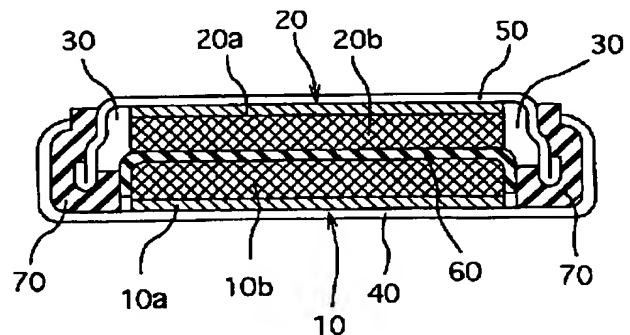
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池及び電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の非水電解液二次電池よりもリテンション容量が小さく、より高い充放電効率と、より優れた充放電サイクル特性とを有する非水電解液二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の非水電解液電池は、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極10と、正極10から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極20と、正極10及び負極20の間に介在して該リチウムイオンを移動させる非水電解液30とから構成される非水電解質電池において、正極10及び負極20の少なくとも一方は、アルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される非水電解液二次電池において、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、アルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記シラン化合物はシランカップリング剤である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記シランカップリング剤は、アルキル基系、フッ素系、イソシアネート系及びアミノ系の少なくとも一種の系の有機官能基を有する請求項2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記シランカップリング剤は、化学式1で示されるものである請求項2に記載の非水電解液二次電池。

(化1) $Y-Si-X_3$

{ $Y: CH_3 (CH_2)_n (n=0\sim 10)$ 、 $CF_3 (CF_2)_n (CH_2)_2 (n=0\sim 10)$ 、 $O=C=N (CH_2)_n (n=0\sim 10)$ 、 $CH_2OCHCH_2O (CH_2)_n (n=0\sim 10)$ 、 $NH_2 (CH_2)_2NH (CH_2)_n (n=0\sim 10)$ 、あるいは $NH_2 (CH_2)_n (n=0\sim 10)$ }

{ $X: O-R (R: (CH_2)_n CH_3 (n=0\sim 10)$ 、 $COCH_3$ 、 $NCCH_3 CH_3$ 、 $NC_2H_5 COCH_3$ あるいは $CCH_3 CH_2$)の加水分解性基}

【請求項5】 前記正極の処理で用いる前記シラン化合物は、耐酸化性に優れた分子構造を有する請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記シラン化合物は、 -9.7 eV 以下の最高被占軌道(HOMO)の準位を有する請求項5に記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記負極の処理で用いる前記シラン化合物は、耐還元性に優れた分子構造を有する請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 前記シラン化合物は、 1.0 eV 以上の最低空軌道(LUMO)の準位を有する請求項7に記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 前記シラン化合物は変性シリコンオイルである請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 前記フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレート及びパーフルオロアルキルスルホン酸のいずれかのアンモニウム塩あるいはアルカリ塩、並びにパーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物及びパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、並びに該アンモニウム塩、該アルカリ塩、パーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物及びパーフルオロアルキルポ

リオキシエチレンエタノールの誘導体の少なくとも一種である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 前記処理は、電極活物質をあらかじめ処理するものである請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 前記負極の負極活物質は、主として炭素からなる請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項13】 前記正極の正極活物質は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 及び $LiMn_2O_4$ の少なくとも一種からなる請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項14】 前記処理では、電極活物質をあらかじめアルコキシ基を有するシラン化合物と水とを含む処理液で処理する請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項15】 電極活物質をあらかじめアルコキシ基を有するシラン化合物を含む処理液に曝して、該電極活物質の表面部にシラン化合物よりなるシラン化合物層を形成した後、該シラン化合物層が形成された該電極活物質と、結着剤と、溶剤とを混合してスラリー状の合剤を調製し、該合剤を集電体に塗布して乾燥させることにより電極を製造することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項16】 前記処理液は水を含む請求項15に記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液を備える非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される非水電解液二次電池がある。その非水電解液には、 $LiPF_6$ などのリチウム塩をエチレンカーボネートなどの有機溶媒に溶解したものが多用されている。

【0003】このように電解液に有機溶媒が用いられている電池では、リチウムイオンが電極に吸蔵される時に電極界面で副反応が発生すると、吸蔵されたリチウムイオンの一部で放出不能になるものが生じることがある。このように放出不能となったりリチウムイオン量はリテンション容量と呼ばれる。従来の電池では、このリテンション容量が大きく、十分満足される充放電効率及び充放電サイクル特性が得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、従来の非水電解液二次電池よりもリテンション容量が小さく、より高い充放電効率と、より優れた充放電サイクル特性とを有する非水電解液二次電池を提供することを課題とする。また、非水電解液二次電池に、より高い充放電効率と、より優れた充放電サイクル特性とを確実に付与することのできる電極

の製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される非水電解液二次電池においては、正極及び負極の少なくとも一方の電極活物質の表面に、水酸基やカルボキシル基など、非水電解液と反応性の高い官能基が存在し、こうした官能基が、リチウムイオンが電極に吸蔵される時に電極界面で発生する副反応に関与していると考えた。

【0006】そこで、本発明者らは、こうした官能基による副反応を抑制することを目的として、正極及び負極の少なくとも一方をアルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理することを試みた。そして、その電極を非水電解液二次電池に用いたところ、電池のリテンション容量が低下し、充放電効率及び充放電サイクル特性がともに向上していることを発見した。本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。

【0007】すなわち、本発明の非水電解液二次電池は、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される非水電解液二次電池において、前記正極及び前記負極の少なくとも一方は、アルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理されていることを特徴とする。

【0008】この非水電解液二次電池では、従来の非水電解液二次電池よりもリテンション容量が小さいため、より高い充放電効率と、より優れた充放電サイクル特性とが得られる。リテンション容量が小さくなったのは、前記シラン化合物及び前記フッ素系界面活性剤の少なくとも一方が、電極表面に化学的に安定な皮膜を形成することで、電極と電解液との副反応を抑制しているからと考えられる。

【0009】このようにシラン化合物より形成された皮膜が電極の表面で安定に存在するためには、電池の充放電反応時に電極の表面で起こる酸化還元反応に対しても安定でなければならない。特に、リチウム二次電池においては、正極が3.5V～4.5V(v.s. Li)の強い酸化雰囲気中に曝され、負極は0V～1.0Vの強い還元雰囲気中にさらされる。それゆえ、正極に用いるシラン化合物には耐酸化性をもたせるとともに、負極に用いるシラン化合物には耐還元性を持たせることにより、従来よりも化学的安定性を一層高めることができ、サイクル特性の向上を図ることができる。

【0010】さらに、本発明者らは、前記処理におい

て、予めアルコキシ基を有するシラン化合物と水とを含む処理液で処理した電極活物質を用いて電極を成形した。その電極を非水電解液二次電池に用いたところ、その電池でより高い充放電効率と、より優れた充放電サイクル特性とを確実に得ることができることを見出した。このことから、前記処理では、電極活物質をあらかじめアルコキシ基を有するシラン化合物と水とを含む処理液で処理することが好ましい。ここで用いる処理液中には水が含まれており、この水とシラン化合物のアルコキシ基との反応でシラノールができ、このシラノールと電極活物質表面の官能基との脱水縮合反応により、電極活物質の表面にシラン化合物層が形成される。

【0011】このように処理液中の水の存在で、シラン化合物層と電極活物質の表面との結合が強固になる。従って、こうして処理された電極活物質より成形された電極を非水電解液二次電池に用いれば、より高い充放電効率と、より優れた充放電サイクル特性とを得ることができる。一方、本発明者らは、サイクル劣化が、正極活物質の界面での副反応に伴ってリチウムの消耗が起こる機構によって起こることに着目し、正極活物質の表面をあらかじめ、アルコキシ基を有するシラン化合物を含む処理液で処理して、正極活物質の表面にシラン化合物よりなるシラン化合物層を形成することにより、正極活物質表面の反応性を低減して、電解液の分解反応を抑制することができることを見出した。

【0012】また、サイクル劣化が、リチウムが負極に吸蔵されるときに、図5に示されるように負極表面上の反応性の高い官能基（水酸基やカルボキシル基）と、リチウムとが反応して、リチウムが失活する機構によって起こることに着目して、負極活物質の表面に存在する電解液と反応性の高い官能基を、あらかじめアルコキシ基を有するシラン化合物を含む処理液で処理して、負極活物質の表面にシラン化合物よりなるシラン化合物層を形成することにより、電解液の分解反応を抑制することができることを見出した。

【0013】上記課題を解決する本発明の電極の製造方法は、これらの知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明の電極の製造方法は、電極活物質をあらかじめアルコキシ基を有するシラン化合物を含む処理液に曝して、該電極活物質の表面部にシラン化合物よりなるシラン化合物層を形成した後、該シラン化合物層が形成された該電極活物質と、結着剤と、溶剤とを混合してスラリー状の合剤を調製し、該合剤を集電体に塗布して乾燥させることにより電極を製造することの特徴とする。

【0014】この非水電解液二次電池では、電極活物質をあらかじめ処理液で処理するため、確実にシラン化合物層が電極活物質の表面に形成されることになる。こうして得られた電極は、従来の電極よりも、非水電解液二次電池に対して、より高い充放電効率と、より優れた充

放電サイクル特性とを確実に付与することができる。このとき、前記処理液には水を含むもの、すなわちアルコキシ基を有するシラン化合物と水とを含むものを用いることが好ましい。前述したように、処理液中の水の存在で、シラン化合物層と電極活物質の表面との結合が強固になる。従って、こうして製造された電極は、処理液には水を含まないものを用いて製造した電極よりも、非水電解液二次電池に対して、より一層高い充放電効率と、より一層優れた充放電サイクル特性とを確実に付与することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池では、コイン型電池やボタン型電池、円筒型電池、角型電池等の公知の電池構造をとることができる。正極には公知の正極活物質を用いることができるが、正極活物質は LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 の少なくとも一種からなることが好ましい。これらのリチウムと遷移金属との複合酸化物は、電子とリチウムイオンの拡散性能に優れ、高い充放電効率と良好な充放電サイクル特性とが得られる。中でも、 LiMn_2O_4 は、マンガンの資源が豊富であることから低コスト化を図ることができる。

【0016】また、負極には公知の負極活物質を用いることができるが、負極活物質は主として炭素からなることが好ましい。中でも結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛などからなるものを用いることが好ましい。このような結晶性の高い炭素材を用いることにより、負極のリチウムイオンの受け渡し効率を向上させることができる。正極および負極のいずれも、電極活物質を集電体上に塗設した電極を用いることが好ましい。

【0017】非水電解液にも公知のものを用いることができるが、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率の主溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの低粘性の副溶媒との混合有機溶媒に、支持電解質として LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩を溶解させたものを用いることが好ましい。また、副溶媒として、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン及びブチラクトンなどを用いてもよい。

【0018】本発明の非水電解液二次電池では、アルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理された電極が用いられる。以下、断らない限り、「処理する」とは、アルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理することを意味するものとする。本発明では、成形された電極を処理してもよいが、電極活物質をあらかじめアルコキシ基を有するシラン化合物、及びフッ素系界面活性剤の少なくとも一方で処理してもよい。後者の処理の方が電極活物質を確実に処理すること

ができる。

【0019】処理する方法としては特に限定されないが、例えば、前記シラン化合物及び前記フッ素系界面活性剤が所定量含まれる処理液を調整した後、この処理液を電極又は電極活物質に塗布する方法、あるいはこの処理液中に電極又は電極活物質を浸漬する方法などが挙げられる。電極活物質を処理する場合には、後者の方が容易に処理することができる。また、ここに挙げた2つの方法において、処理溶液中のシラン化合物及びフッ素系界面活性剤の含有量は、電極の面積又は電極活物質の比表面積、並びに処理時間等によって決定される。

【0020】ところで、前記シラン化合物のアルコキシ基として、例えば表1に示される各種のアルコキシ基が挙げられる。

【0021】

【表1】

| アルコキシ基 |
|---|
| $\text{CH}_3\text{O}-$ |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ |
| $\text{CH}_3\text{COO}-$ |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |

【0022】前記シラン化合物はシランカップリング剤であることが好ましい。電極に存在する、非水電解液と反応性の高い官能基を、シランカップリング剤により置換することにより、官能基の反応性を低減させることができる。このシランカップリング剤は、アルキル基系、フッ素系、イソシアネート系及びアミノ系の少なくとも一種の系の有機官能基を有することが好ましい。

【0023】また、シランカップリング剤は、化学式1で示されるものであることが好ましい。

【0024】(化1) $\text{Y}-\text{Si}-\text{X}_3$




{Y: CH_3 (CH_2)_n (n=0~10)、 CF_3 (CF_2)_n (CH_2)₂ (n=0~10)、 $\text{O}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_n$ (n=0~10)、 $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n$ (n=0~10)、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_n$ (n=0~10)、あるいは $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_n$ (n=0~10)}
 {X: $\text{O}-\text{R}$ (R: (CH_2)_n CH_3 (n=0~10)、 $\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ 、 CH_3 、 $\text{N}=\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$ 又は $\text{C}=\text{CH}_3$ 、 CH_2) の加水分解性基}

上記に挙げたY基の好適な例 (No. 1~No. 4、N

o. 7及びNo. 10)を表2に示す。また、No. 5、No. 6、No. 8、No. 9及びNo. 11の官能基をもつシランカップリング剤を用いてもよい。

【0025】

【表2】

| No. | 化合物名 | 製品名 | Y基構造 | HOMO(eV) | LUMO(eV) |
|-----|--|--------------------|--|----------|----------|
| 1 | メチル トリメトキシシラン | KBM13 | $-\text{CH}_3$ | -10.644 | 1.165 |
| 2 | 3,3,3-トリフロロプロピル トリメトキシシラン | KBM7103 | $-(\text{CH}_2)_2\text{CF}_3$ | -10.901 | 0.853 |
| 3 | γ -アミノプロピル トリエトキシシラン | KBE-903 (A1100) | $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ | -9.773 | 1.210 |
| 4 | 3-イソシアネートプロピル トリエトキシシラン | KBE9007 | $-(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ | -10.387 | 0.640 |
| 5 | ビニル トリメトキシシラン | KBM1003 | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ | -10.555 | 0.448 |
| 6 | β -(3,4エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン | KBM303 | $-(\text{CH}_2)_2$  | -9.971 | 1.096 |
| 7 | γ -グリシドキシプロピル トリメトキシシラン | KBM403 | $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$  CHCH_2 | -10.489 | 1.271 |
| 8 | N-フェニル- γ -アミノプロピル トリメトキシシラン | KBM573 | $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}$  | -8.446 | 0.63 |
| 9 | 3-ユレイドプロピル トリエトキシシラン | KBM585 | $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}_2$ | -10.059 | 1.076 |
| 10 | N- β (アミノエチル) γ -アミノ プロピルトリメトキシシラン | KBM603 | $-(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ | -9.402 | 1.173 |
| 11 | γ -メルカプトプロピル トリメトキシシラン | KBM803 | $-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ | -8.925 | 0.781 |

【0026】ところで、前記正極の処理で用いる前記シラン化合物は、耐酸化性に優れた分子構造を有することが好ましい。また、前記負極の処理で用いる前記シラン化合物は、耐還元性に優れた分子構造を有することが好ましい。ここで、前記シランカップリング剤の耐酸化性及び耐還元性は、Y基の構造によって異なることが、電子計算機を用いた分子軌道計算シミュレーションによって明らかとなった。この分子軌道計算に用いたソフトウェアは、一般に広く知られているMOPAC (ver. 7)を用い、Austin Model 1 (AM1法)に基づく半経験的な分子軌道計算を行った。例えば、表2に示した官能基をY基として有するシランカップリング剤について分子軌道計算を行ったところ、表2に示される計算結果を得た。

【0027】なお、耐酸化性の指標は、最高被占軌道 (HOMO: Highest occupied Molecular Orbital) のエネルギー準位であり、その準位の大きさ (HOMO値) が小さいものほど耐酸化性に優れる。また、耐還元性の指標は、最低空軌道 (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) のエネルギー準位であり、その準位の大きさ (LUMO値) が大きいものほど耐還元性に優れる。

【0028】すなわち、電極表面にシラン化合物によって形成される皮膜の耐熱化、耐還元性は、シランカップ

リング剤のY基の構造に依存し、耐酸化性の優れたY基を有するシラン化合物皮膜を正極に形成し、耐還元性の優れたY基を有するシラン化合物皮膜を負極に形成することで、電極表面の皮膜は、より一層安定化する。その結果、非水電解液二次電池において、より一層のサイクル特性の向上を図ることができる。

【0029】こうした耐酸化性に優れたシランカップリング剤として、-9.7 eV以下のHOMO値を有するものが好ましく、例えば、メチルトリメトキシシランや、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを挙げることができる。

【0030】また、耐還元性に優れたシランカップリング剤として、1 eV以上のLUMO値を有するものが好ましく、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランや、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランを挙げることができる。

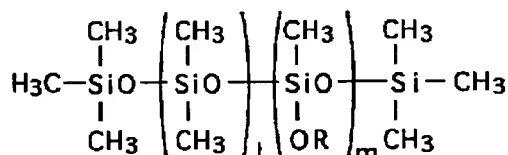
【0031】一方、前記シランカップリング剤は、フッ素系の官能基を有することが好ましいことは先にも述べた。このとき、シランカップリング剤が化学式1の分子構造を有する場合には、Y基がフッ素系の官能基となる。このフッ素系の官能基としては、化学式1で示した

パーフルオロアルキル基 $\{-(CH_2)_2(CF_2)_nCF_3\}$ (n=0~10) などを挙げることができる。

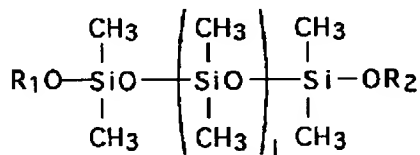
【0032】ところで、Y基が化学式1及び表2で示される官能基である場合、電極活物質を前記シランカップリング剤で処理する際に、それらのY基が、非水電解液と反応性の高い官能基(電極活物質に存在する)と反応し、電極活物質どうしを凝集させてしまうことがある。このことは、電極活物質を含む合剤が金属箔などの集電体に塗布されて電極が成形されるような場合、合剤を集電体に塗布するときに、電極活物質どうしの凝集によって合剤がだま状となり、その合剤を集電体に均一に薄く塗布することが困難となるという問題を引き起こす。そこで、電極活物質どうしの凝集を解くために、乾式においては、ボールミルやスタンプミルなどを用いた分砕工程を必要とし、湿式においては、ホモジナイザなどを用いた分散工程が必要となる。

【0033】ところが、Y基が先に挙げたパーフルオロアルキル基などようなフッ素系の官能基であると、Y基は電極活物質と反応せず、活物質同士が凝集することが防止される。その結果、活物質どうしの凝集を解くための工程が省かれることから、塗布工程の簡略化を図ることができる。また、アルコキシ基を有するシラン化合物として、変性シリコンオイルを用いることが好ましい。このような変性シリコンオイルとして、化学式2に示される側鎖変性のものや、化学式3に示される末端変性のものなどが挙げられる。なお、化学式2及び化学式3の式中の1、mはそれぞれ任意の整数である。

【0034】(化2)



【0035】(化3)



【0036】一方、フッ素系界面活性剤は化学式4に示される構造を有する。

【0037】(化4) R_F-Z

R_F はフッ素化水素疎水基であり、Zは親水あるいは親有機基である。このようなフッ素系界面活性剤の特徴として、1. 耐酸化、還元性に対し安定である、2. 表面張力を著しく低下させる、3. 熱的に安定である、ということがあげられる。これらの特徴を持ったフッ素系界面活性剤により、電子吸引基であるフッ素末端が活性点

に吸着し、電解液の副反応を抑制する。さらに、活物質表面の表面張力も低下させるため、活物質表面への電解液の濡れ性も向上し、充放電効率及び充放電サイクル特性が向上する。

【0038】このフッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレート及びパーフルオロアルキルスルホン酸のいずれかのアンモニウム塩あるいはアルカリ塩、並びにパーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物及びパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、並びに該アンモニウム塩、該アルカリ塩、パーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物及びパーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールの誘導体の少なくとも一種であることが好ましい。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1-1) 本実施例の非水電解液二次電池は、図1に示されるコイン型リチウム二次電池(CR2032)である。

【0040】このリチウム二次電池は、リチウムイオンを放出及び吸蔵できる正極10と、正極10から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材料よりなる負極20と、電解液30とを備えるコイン型のリチウムイオン二次電池である。正極10、負極20及び非水電解液30は、それぞれステンレスによりなる正極ケース40及び負極ケース50内に収納されている。正極10と負極20との間には、ポリエチレン製の微多孔絶縁膜(東燃タピルス製)によりなるセパレータ60が介在している。正極ケース40及び負極ケース50の開口端は、ポリプロピレンによりなるガスケット70によって封止されている。

【0041】正極10は、アルミニウムよりなる正極集電体10a(厚さ15 μ m)と、リチウムマンガ酸化物($LiMn_2O_4$)が含まれる正極活物質層10bとから構成される。この正極10は、次のようにして成形したものである。正極活物質として $LiMn_2O_4$ 粉末を用意するとともに、導電材として炭素粉末(KS-15)を用意した。また、結着剤としてポリビニリデンフロライド(PVDF)を用意し、分散溶媒としてN-メチル-2ピロリドン(NMP)を用意した。これら $LiMn_2O_4$ 粉末及び炭素粉末をPVDFとともにNMPに加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の正極用合剤を得た。ここでは、 $LiMn_2O_4$ 粉末、炭素粉末及びPVDFを87:10:3の重量比で配合した。この正極用合剤を正極集電体10aに塗布した後、高温槽で十分に乾燥させ、正極活物質層10bを形成した。この正極活物質層10bをプレス処理して所定の密度にし、正極20を得た。

【0042】負極20は、銅箔よりなる負極集電体20

a (厚さ10 μ m)と、負極活物質が含まれる負極活物質層20bとから構成され、アルコキシ基を有するシラン化合物で処理されている。この負極20は次のようにして成形したものである。負極活物質としてメソフェーズマイクロビーズ(MCMB)粉末を用意した。このMCMBをPVDFとともにNMPに加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の負極用合剤を得た。ここでは、MCMBとPVDFとを95:5の重量比で配合した。この負極用合剤を銅箔20aに塗布した後、高温槽で十分に乾燥させて負極活物質層20bを形成し、負極20の中間成形体を成形した。

【0043】アルコキシ基を有するシラン化合物として、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製KBM-7103)を用意し、これをエタノール及び水の混合溶媒に溶解させて処理液を調整した。3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランは、フッ素系の官能基(パーフルオロアルキル基)を有するシランカップリング剤である。処理液中に含まれる3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランの濃度は、処理液全体の重量を100重量%とすると、0.1~10重量%の範囲にあることが好ましいが、ここでは、エタノールが94重量%含まれ、かつ水が5重量%含まれる混合溶媒に対し、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランを1重量%溶解させた。

【0044】先の負極20の中間成形体をこの処理液に1分間浸漬して、アルコキシ基を有するシラン化合物による処理を行った。その後、高温槽で十分に乾燥させ、処理液の溶媒を除去した。最後に、負極活物質層20bが所定の密度となるように負極20の中間成形体をプレス処理して、負極20を完成した。また、非水電解液30には、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比30:70で混合した溶媒に、支持塩としてLiPF₆を1mol/l溶解させたものを用いた。

(実施例1-2)アルコキシ基を有するシラン化合物として、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランの代わりに、10,10,10,9,9,8,8,7,7,6,6,5,5,4,4,3,3-ヘプタデカフロロデシルトリメトキシシラン(信越化学工業社製KBM-7803)を用いて負極を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。10,10,10,9,9,8,8,7,7,6,6,5,5,4,4,3,3-ヘプタデカフロロデシルトリメトキシシランは、フッ素系の官能基(パーフルオロアルキル基)を有するシランカップリング剤である。

(実施例1-3)下記のように、アルコキシ基を有するシラン化合物であらかじめ処理した負極活物質を用いて負極20を成形した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0045】負極活物質としてMCMB粉末を用意した。また、アルコキシ基を有するシラン化合物として、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン(信越

化学工業社製KBM-7103)を用意し、これをエタノール及び水の混合溶媒に溶解させて処理液を調整した。処理液中に含まれる3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランの濃度は、処理液全体の重量を100重量%とすると、0.1~10重量%の範囲にあることが好ましいが、ここでは、エタノールが94重量%含まれ、かつ水が5重量%含まれる混合溶媒に対し、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランを1重量%溶解させた。

【0046】MCMB粉末をこの処理液に60分間浸漬攪拌して、アルコキシ基を有するシラン化合物による処理を行った。その後、80℃の恒温槽中で十分に乾燥させ、処理液の溶媒を除去した。こうしてアルコキシ基を有するシラン化合物によって処理されたMCMB粉末を、PVDFとともにNMPに加え、よく混ぜ合わせてペースト状の負極用合剤を得た。ここでは、処理されたMCMB粉末とPVDFとを95:5の重量比で配合した。この負極用合剤を銅箔20aに塗布した後、高温槽で乾燥させて負極活物質層20bを形成し、負極20の中間成形体を成形した。最後に、負極活物質層20bが所定の密度となるように負極20の中間成形体をプレス処理して、負極20を完成した。

(実施例2-1)アルコキシ基を有するシラン化合物として、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランの代わりに、側鎖アルコキシ変性シリコーンオイル(日本ユニカー製FZ-3778)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0047】なお、処理液中に含まれる側鎖アルコキシ変性シリコーンオイルの濃度は、処理液全体の重量を100重量%とすると、0.1~10重量%の範囲にあることが好ましいが、ここでは実施例1と同様に、エタノールが94重量%含まれ、かつ水が5重量%含まれる混合溶媒に対し、側鎖アルコキシ変性シリコーンオイルを1重量%溶解させた。

(実施例2-2)アルコキシ基を有するシラン化合物として、側鎖アルコキシ変性シリコーンオイルの代わりに末端アルコキシ変性シリコーンオイル(日本ユニカー製FZ-3704)を用いた他は、実施例2-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

(実施例2-3)アルコキシ基を有するシラン化合物として、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシランの代わりに側鎖アルコキシ変性シリコーンオイル(日本ユニカー製FZ-3778)を用いた他は、実施例1-3と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

(実施例3-1)負極20として、次のようにして成形した負極を用いた他は、実施例1-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0048】負極活物質としてMCMB粉末(大阪ガスケミカル製グラファイト;MCMB6-28)を用意し

た。また、フッ素系界面活性剤として、パーフルオロアルキルアルコキシレート（住友3M製FC-171）を用意した。MCM B粉末、パーフルオロアルキルアルコキシレート及びPVDFをNMPに加え、よく混ぜ合わせてペースト状の負極用合剤を得た。ここでは、MCM B粉末、パーフルオロアルキルアルコキシレート及びPVDFを95:1:5の重量比で配合した。この負極用合剤を銅箔20aに塗布した後、高温槽で乾燥させて負極活物質層20bを形成した。最後に、負極活物質層20bが所定の密度となるようにプレス処理して、負極20を完成した。

（実施例3-2）フッ素系界面活性剤として、パーフルオロアルキルアルコキシレートの代わりにフッ素化アルキルエステル（住友3M製FC-430）を用いた他は、実施例3-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

（比較例1）負極20として、下記のように、アルコキシ基を有するシラン化合物又はフッ素系界面活性剤で処理せずに成形された負極を用いた他は、実施例1-1と

同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0049】実施例1-1と同様にして負極用合剤を調整し、これを負極集電体20aに塗布した後、高温槽で十分に乾燥させて負極活物質層20bを形成し、負極20の中間成形体を成形した。続いて、負極活物質層20bが所定の密度となるように負極20の中間成形体をプレス処理して、負極20を完成した。

〔リテンション容量の評価〕以上、実施例及び比較例で作製された各非水電解液二次電池について、リテンション容量を評価するために、次の充放電条件で充放電試験を行った。

【0050】先ず、1C充電（終止電圧4.2V、CC-CV）及び1/3C放電（終止電圧3.0V、CC）を各5サイクル行い、初期サイクルでの充電容量（C1）と放電容量（D1）とを測定した。その測定結果より、各非水電解液二次電池の充放電効率（D1/C1）を求めた。その結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

| | 処理剤 | 処理対象物 | 充放電効率 (%) |
|------------|---|--------------|-----------|
| 実施例 1-1 | 3,3,3-トリフロロプロピルトリ メトキシシラン | 負極の 中間成形体 | 83.3 |
| 実施例 1-2 | 10,10,10,9,9,8,8,7,7,6,6,5,5,4 ,4,3,3-ヘプタデカフロロデシル トリメトキシシラン | 負極の 中間成形体 | 83.5 |
| 実施例 1-3 | 3,3,3-トリフロロプロピルトリ メトキシシラン | 負極活物質 | 83.5 |
| 実施例 2-1 | 側鎖アルコキシ変性シリコーン オイル | 負極の 中間成形体 | 82.9 |
| 実施例 2-2 | 末端アルコキシ変性シリコーン オイル | 負極の 中間成形体 | 83.3 |
| 実施例 2-3 | 側鎖アルコキシ変性シリコーン オイル | 負極活物質 | 83.3 |
| 実施例 3-1 | パーフルオロアルキルアルコキシ レート | 負極活物質 | 82.5 |
| 実施例 3-2 | フッ素化アルキルエステル | 負極活物質 | 82.4 |
| 比較例 1 | — | — | 82.3 |

表3より、各実施例の非水電解液二次電池は、いずれも比較例のものと比較して、充放電効率(D1/C1)が高いことがわかる。この結果から、本発明の非水電解液二次電池では、従来のものに比べてリテンション容量が低くなっていることが明らかである。

【0052】また、実施例1-1の非水電解液二次電池よりも、実施例1-2の電池の方が高い充放電効率を有することもわかる。双方の電池とも、アルコキシ基及びパーフルオロアルキル基を有するシラン化合物により負極を処理したものであるにも関わらず、充放電効率に差が生じた。その理由としては、そのパーフルオロアルキル基の鎖長が長いほど電解液との反応性が低くなることが考えられる。

【0053】さらに、負極活物質を処理した実施例2-3の非水電解液二次電池の方が、電極を成形した後に処理した実施例2-2の電池よりも高い充放電効率を有することがわかる。これは、実施例2-2の電池において、負極20の内部に、若干ではあるが未処理の負極活物質が残っていたためと考えられる。このことから、負

極の中間成形体を処理するよりも、電極活物質を処理した方が確実に処理できることがわかる。

【0054】次に、実施例1-1及び比較例1の各非水電解液二次電池について、正極10の面積当たりの電流密度を $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、かつ4.2V(CC)の終止電圧で充電を行った後、正極10の面積当たりの電流密度を $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、かつ3.0V(CC)の終止電圧で放電を行って、それぞれ充放電サイクル特性試験を行った。初期サイクルでの放電容量(D1)とnサイクル目($n=2\sim50$)での放電容量(Dn)とを測定し、それぞれの非水電解液二次電池の充放電効率($Dn/D1$)を求めた。図2に、その結果を示す。

【0055】図2より、実施例1-1の非水電解液二次電池では、放電容量比($Dn/D1$)の低下の程度が比較例1のものより低いことがわかる。従って、本発明の非水電解液二次電池は、従来のものに比べて優れた充放電サイクル特性を有する。(実施例4-1)負極20として、次のようにして成形した負極を用いた他は、実施

例1-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0056】まず、負極活物質としてメソフェーズマイクロビーズ(MCMB)粉末を用意した。また、アルコキシ基を有するシラン化合物として耐還元性の高い γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー製A1100)を用意し、これをイソプロピルアルコール及び水の混合溶媒に溶解させて処理液を調整した。処理液中に含まれる γ -アミノプロピルトリエトキシシランの濃度は、処理液全体の重量を100重量%とすると、0.1~10重量%の範囲であることが好ましいが、ここでは、イソプロピルアルコールが94重量%含まれ、かつ水が10重量%含まれる混合溶媒に対し、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを1重量%溶解させた。

【0057】MCMB粉末をこの処理液に60分間浸漬及び攪拌して、アルコキシ基を有するシラン化合物による処理を行った。このとき、MCMB粒子の表面部にシラン化合物よりなるシラン化合物層が形成される。しかし、そのシラン化合物層が厚すぎると電極の抵抗が増し、ひいては容量の低下を引き起こすため、シラン化合物層の厚さを適切に制御することが好ましい。このシラン化合物層の好適な厚さは、MCMB粉末の比表面積から計算することができ、1分子層~10分子層の範囲が好ましい。

【0058】こうしたシラン化合物層の厚さは、MCMB粉末と処理液の重量比を調整することにより制御することができる。ここでは2分子層が形成されるようにMCMB粉末と処理後の重量比を決定した。なお、シラン化合物層の厚さの制御は、MCMB粉末と処理液の重量比の調整だけではなく、処理液の濃度を調整することによっても行うことができる。

【0059】このようにMCMB粉末のシラン化合物による処理を行った後、そのMCMB粉末を80℃の恒温槽中で十分に乾燥させて、処理液の溶媒を除去した。こうしてアルコキシ基を有するシラン化合物によって処理されたMCMBをPVDFとともにNMPに加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の負極用合剤を得た。ここでは、MCMB粉末とPVDFとを95:5の重量比で配合した。この負極用合剤を銅箔20aに塗布した後、高温槽で十分に乾燥させて負極活物質層20bを形成し、負極20の中間成形体を成形した。最後に、負極活物質層20bが所定の密度となるように負極20の中間成形体をプレス処理して、負極20を完成した。

【0060】一方、非水電解液30には、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比30:70で混合した溶媒に、支持塩としてLiPF₆を1mol/l溶解させたものを用いた。

(実施例4-2)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラ

ン(信越化学製、KBE-9007)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-3)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに、ビニルトリメトキシシラン(信越化学製、KBM-1003)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-4)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに、メチルトリメトキシシラン(信越化学製、KBM-13)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-5)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(信越化学製、KBM-303)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-6)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学製、KBM-403)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-7)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、N-フェニル γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学製、KBM-573)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-8)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、3-ユレイドプロピルトリエトキシシラン(信越化学製、KBM-585)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-9)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学製、KBM-603)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-10)アルコキシ基を有するシラン化合物として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン(信越化学製、KBM-7103)を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

(実施例4-11)アルコキシ基を有するシラン化合物

として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン（信越化学製、KBM-803）を用いて負極20を処理した他は、実施例1-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

（実施例5-1）正極10及び負極20として、次のようにそれぞれ成形したものをを用いた他は、実施例1-1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

〔正極の成形〕まず、正極活物質として LiMn_2O_4 粉末を用意した。また、アルコキシ基を有するシラン化合物として耐酸化性の高いメチルトリメトキシシラン（信越化学製、KBM-13）を用意し、これをイソプロピルアルコール及び水の混合溶媒に溶解させて処理液を調整した。処理液中に含まれるメチルトリメトキシシランの濃度は、処理液全体の重量を100重量%とすると、0.1～10重量%の範囲であることが好ましいが、ここでは、イソプロピルアルコールが94重量%含まれ、かつ水が10重量%含まれる混合溶媒に対し、メチルトリメトキシシランを1重量%溶解させた。

【0061】 LiMn_2O_4 粉末をこの処理液に60分間浸漬及び攪拌して、アルコキシ基を有するシラン化合物による処理を行った。ここでも、MCMB粉末のときと同様、 LiMn_2O_4 粒子の表面部にシラン化合物層が形成される。しかし、シラン化合物層が厚すぎると電極の抵抗が増し、ひいては容量の低下を引き起こすため、シラン化合物層の厚さを適切に制御することが好ましい。このシラン化合物層の好適な厚さは、 LiMn_2O_4 粉末の比表面積から計算することができ、1分子層～10分子層の範囲が好ましい。

【0062】こうしたシラン化合物層の厚さは、 LiMn_2O_4 粉末と処理液の重量比を調整することにより制御することができる。ここでは2分子層が形成されるように LiMn_2O_4 粉末と処理後の重量比を決定した。なお、ここでもシラン化合物層の厚さの制御は、 LiMn_2O_4 粉末と処理液の重量比の調整だけではなく、処理液の濃度を調整することによっても行うことができる。

【0063】このように LiMn_2O_4 粉末のシラン化合物による処理を行った後、その LiMn_2O_4 粉末を80℃の恒温槽中で十分に乾燥させて、処理液の溶媒を除去した。こうしてアルコキシ基を有するシラン化合物によって処理された LiMn_2O_4 粉末を用意するとともに、導電材として炭素粉末（KS-15）を用意した。また結着剤としてポリビニルデンフロライド（PVDF）を用意し、分散溶媒としてN-メチル-2ピロリドン（NMP）を用意した。これらこうしてアルコキシ基を有するシラン化合物によって処理された LiMn_2O_4 粉末及び炭素粉末のPVDFとともにNMPに加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の正極合剤を得た。ここでは、 LiMn_2O_4 粉末、炭素粉末及びPVDFを87：10：3の重量比で配合した。

〔負極の成形〕負極活物質としてMCMB粉末を用意し、このMCMB粉末をPVDFとともにNMPに加え、よく混ぜ合わせてスラリー様の負極合剤を得た。ここでは、MCMB粉末とPVDFとを95：5の重量比で配合した。この負極合剤を銅箔20aに塗布した後、高温槽で十分に乾燥させて負極活物質層20bを形成し、正極20の中間体を成形した。最後に負極活物質層20bが所定の密度となるように負極20の中間成形体をプレス処理して、負極20を完成した。

（実施例5-2）アルコキシ基を有するシラン化合物として、メチルトリメトキシシランの代わりに、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン（信越化学製、KBM-7103）を用いて負極20を処理した他は、実施例5-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

（実施例5-3）アルコキシ基を有するシラン化合物として、メチルトリメトキシシランの代わりに、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（信越化学製、KBE-9007）を用いて負極20を処理した他は、実施例5-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

（実施例5-4）アルコキシ基を有するシラン化合物として、メチルトリメトキシシランの代わりに、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学製、KBE-903）を用いて負極20を処理した他は、実施例5-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

（実施例5-5）アルコキシ基を有するシラン化合物として、メチルトリメトキシシランの代わりに、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学製、KBM-603）を用いて負極20を処理した他は、実施例5-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

（実施例5-6）アルコキシ基を有するシラン化合物として、メチルトリメトキシシランの代わりに、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学製、KBM-573）を用いて負極20を処理した他は、実施例5-1と同様にして非水電解液電池を作製した。

〔サイクル特性の評価〕まず、実施例4-1～実施例4-11の非水電解液二次電池を用いて、1C充電（終止電圧4.2V、CC-CV）及び1/3C放電（終止電圧3.0V、CC）を行って充放電サイクル特性試験を行った。初期サイクルでの放電容量 D_1 とnサイクル目（ $n=2\sim50$ ）での放電容量（ D_n ）とを測定し、1サイクル目に対する50サイクル目の放電容量比（ D_{50}/D_1 ）を求めた。その結果と、表2に示される耐還元性の指標との関係を図3に示す。

【0064】図3より、実施例4-1～実施例4-11のいずれの非水電解液二次電池においても、放電容量比（ D_{50}/D_1 ）が0.75以上であり、サイクル特性に優れることがわかる。これらの非水電解液二次電池のい

ずれの負極にも、耐還元性に優れるシランカップリング剤によって処理された負極活物質が用いられている。こうした処理がなされた負極活物質では、図5に示したように表面に存在する電解液と反応性の高い官能基が、アルコキシ基を有するシランカップリング剤で置換され、図6に示すように表面にシラン化合物よりなるシラン化合物層が形成されていると考えられる。特に、本処理では、処理液中には水が含まれており、この水と上記シラン化合物のアルコキシ基との脱水縮合反応により、負極活物質の表面にシラン化合物層が形成されたものと考えられる。その結果、このシラン化合物層により電解液の分解反応が抑制され、高いサイクル特性が得られたものと考えられる。

【0065】また、図3に示した各非水電解液二次電池の放電容量比をそれぞれ比較してわかるように、LUMO値が1.0eV以上であるシランカップリング剤を用いた非水電解液二次電池では、特に優れたサイクル特性が得られる傾向にある。この結果からも、負極活物質の処理に用いるシランカップリング剤には、1.0eV以上のLUMO値を有して優れた耐還元性をもつものが好ましいことがわかる。

【0066】その一方で、実施例5-1～実施例5-6の非水電解液二次電池を用いて、1C充電（終止電圧4.2V、CC）及び1/3C放電（終止電圧3.0V、CC）を行って充放電サイクル特性試験を行った。初期サイクルでの放電容量 D_1 と n サイクル目（ $n=2\sim30$ ）での放電容量（ D_n ）とを測定し、1サイクル目に対する30サイクル目の放電容量比（ D_{30}/D_1 ）を求めた。その結果と、表2に示される耐酸化性の指標との関係を図3に示す。

【0067】図4より、実施例5-1～実施例5-6のいずれの非水電解液二次電池においても放電容量比（ D_{30}/D_1 ）が0.9を超え、サイクル特性に優れることがわかる。これらの非水電解液二次電池のいずれの正極にも、耐酸化性に優れるシランカップリング剤によって処理された正極活物質が用いられている。こうした処理がなされた正極活物質では、その表面において、図7に示すようにアルコキシ基を有するシランカップリング剤よりなるシラン化合物層が形成され、正極活物質がシラン化合物層により被覆されていると考えられる。特に、本処理でも、処理液中には水が含まれており、この水とシラン化合物のアルコキシ基との脱水縮合反応によ

り、正極活物質の表面にシラン化合物層が形成されたものと考えられる。その結果、このシラン化合物層により電解液の分解反応が抑制され、高いサイクル特性が得られたものと考えられる。

【0068】また、図4に示した各非水電解液二次電池の放電容量比をそれぞれ比較してわかるように、HOMO値が-1.0eV以下であるシランカップリング剤を用いた非水電解液二次電池では、特に優れたサイクル特性が得られる傾向にある。この結果からも、正極活物質の処理に用いるシランカップリング剤には、-1.0eV以下のHOMO値を有して優れた耐酸化性をもつものが好ましいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施例及び本比較例の非水電解液二次電池の構造を概略的に示す電池の縦断面図である。

【図2】 実施例1-1及び比較例1の各非水電解液二次電池について、充放電のサイクル数に対する放電容量比の変化を示すグラフである。

【図3】 実施例4-1～実施例4-11の非水電解液二次電池について、各電池のLUMO値と放電容量比（ D_{50}/D_1 ）との関係をそれぞれ示す図である。

【図4】 実施例5-1～実施例5-6の非水電解液二次電池について、各電池のLUMO値と放電容量比（ D_{50}/D_1 ）との関係をそれぞれ示す図である。

【図5】 従来の非水電解液二次電池において、負極活物質の表面の様子を模式的に示した模式図である。

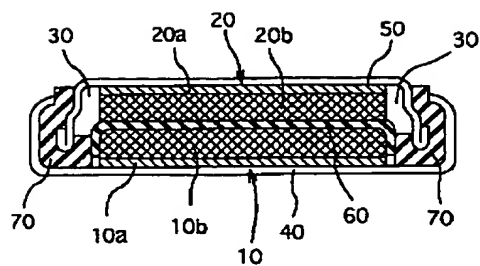
【図6】 本発明の非水電解液二次電池において、負極活物質の表面の様子を模式的に示した模式図である。

【図7】 本発明の非水電解液二次電池において、正極活物質の表面の様子を模式的に示した模式図である。

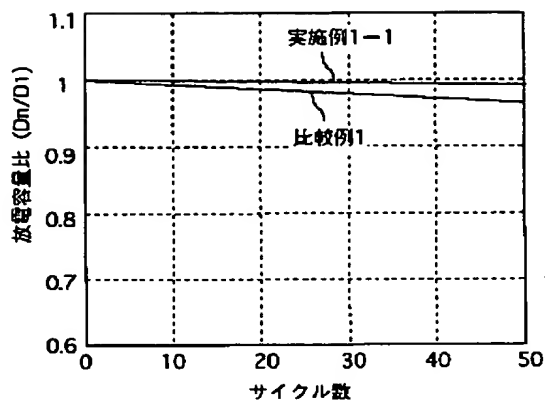
【符号の説明】

10：正極 10a：正極集電体 10b：正極活物質層
20：負極 20a：負極集電体 20b：負極活物質層
30：電解液
40：正極ケース
50：負極ケース
60：セパレータ
70：ガasket

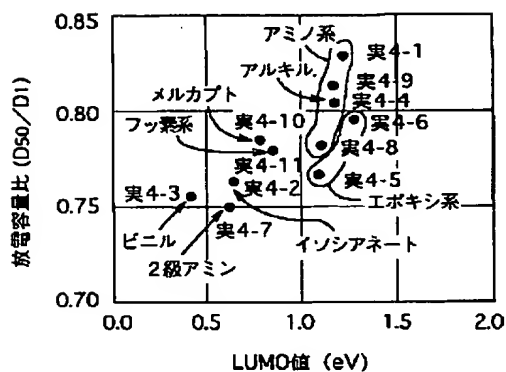
【図1】



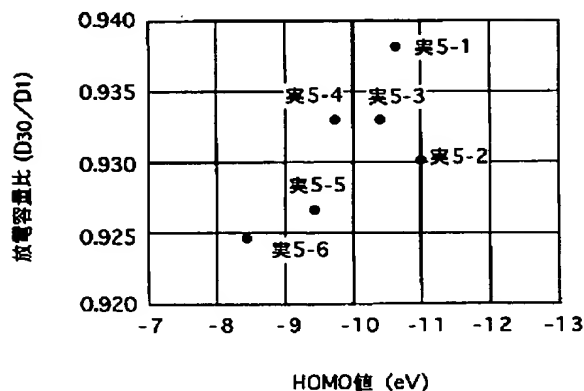
【図2】



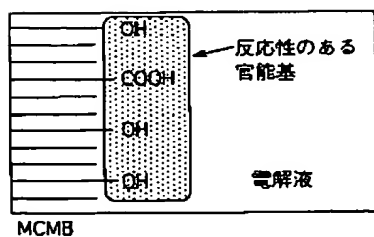
【図3】



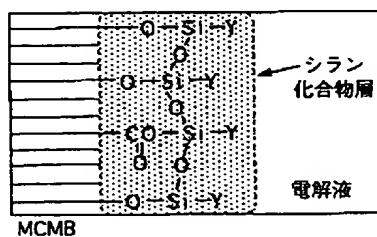
【図4】



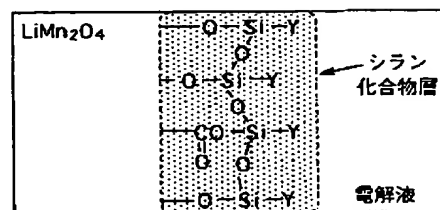
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 上嶋 啓史
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72)発明者 加美 謙一郎
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

THIS PAGE BLANK (USPTO)